

CATALYST FOR POLYMERIZATION OF OLEFIN

Patent Number: JP61268704
Publication date: 1986-11-28
Inventor(s): MATSUURA MITSUYUKI; others: 01
Applicant(s): MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP61268704
Application Number: JP19850110654 19850523
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F10/00; C08F4/64
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the titled catalyst consisting of a combination of specific three components, exhibiting high activity as a Ziegler catalyst for the polymerization of an olefin, and giving a polymer having excellent polymer characteristics.

CONSTITUTION: The objective catalyst can be produced by combining (A) a solid composition consisting of (i) a product obtained by contacting a Mg dihalide, a titanium tetraalkoxide (or its polymer) and a polymeric silicon compound of formula I ($R<1>$ is hydrocarbon residue), (ii) an acid halide compound and (iii) a liquid Ti compound (the atomic ratio to the Mg compound of (i) is 0.1-10) and/or an Si halide (the atomic ratio to the Mg compound of (i) is 0.1-10), wherein the molar ratio of the component (ii) to Ti is <0.1 , with (B) an organic Al compound and (C) a heterocyclic compound having the principal skeleton of formula II ($R<2>$ is hydrocarbon group; $R<3>$ - $R<6>$ are H or hydrocarbon group or two of them together form a ring; X is N or O).

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-268704

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)11月28日

C 08 F 10/00
4/64

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 オレフィン重合用触媒

⑮ 特 願 昭60-110654

⑯ 出 願 昭60(1985)5月23日

⑰ 発 明 者 松 浦 満 幸 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑱ 発 明 者 藤 田 孝 四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社樹脂研究所内
⑲ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑳ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

オレフィン重合用触媒

2. 特許請求の範囲

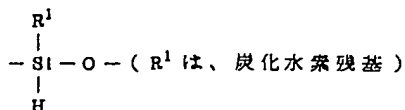
下記の成分(A)～成分(C)の組合せよりなることを特徴とする、オレフィン重合用触媒。

成分(A)

下記の成分(a)～成分(e)の接触生成物であって、チタンに対する成分(b)の含量がモル比で0.1未満である固体組成物。

成分(a)

シハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体および下式で示される構造を有するポリマーケイ素化合物の接触生成物



成分(b)

酸ハロゲン化合物

成分(c)

下記の成分(e_1)および(e_2)の少なくとも一種。ただし、成分(e_1)の使用量は成分(a)を構成するマグネシウム化合物に対して原子比で0.1～1.0の範囲内であり、成分(e_2)の使用量は前記原子比で0.1～1.0の範囲内である。

成分(e_1): 液状のチタン化合物(ただしこれを単用するときは、ハロゲンを含むものでなければならない。)

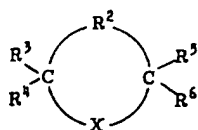
成分(e_2): ケイ素のハロゲン化合物

成分(B)

有機アルミニウム化合物

成分(C)

下式で表わされる基本骨格を有する複素環化合物。



(式中、 R^2 は炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素又は炭化水素基であつて、 R^3 と R^4 のうちの少なくとも一方及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一方は炭化水素基である。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、その少なくとも二間で互いに連結して環を形成していても良い。 X は、 N 又は O である)

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

技術分野

本発明は、高活性でしかもポリマー性状のよい重合体を提供する触媒に関するものである。

従来、マグネシウム化合物、たとえばマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、マグネシウムアルコキシド、またはジアル

キルマグネシウムと有機アルミニウムの錯体等を、チタン化合物等遷移金属化合物の担体として使用すると高活性触媒になることが知られていて、多くの発明が提案されている。

これら先行技術では、触媒活性はある程度高いけれども、生成する重合体のポリマー性状は充分でなく、改良が望まれる状態にある。ポリマー性状は、スラリー重合および気相重合等においてはきわめて重要である。ポリマー性状が悪いと、重合槽内におけるポリマー付着、重合槽からのポリマー抜き出し不良等の原因となる。また、重合槽内のポリマー濃度はポリマー性状と密接な関係にあり、ポリマー性状がよくないと重合槽内のポリマー濃度は高くできない。ポリマー濃度が高くてできないことは、工業生産上きわめて不利なことである。

また、従来の多くの触媒成分の製造では遷移金属成分の使用量が多く、いわゆる「遷移金属成分の原単位」が悪い。これは、触媒を製造する上できわめて不都合なことである。触媒成分として含

有されなかった多くの遷移金属成分は触媒成分から除去する必要があり、そのために多くの溶剤等が必要となつて、触媒の製造コストの上昇につながる。また、不必要となった遷移金属成分は分解処理する必要があるが、そのときは多くの場合にハロゲンガス、ハロゲン化水素等の発生があるので、環境衛生上もきわめて悪い。したがって、遷移金属成分の原単位をよくすることが望まれている。

オレフィン立体規則性重合用触媒としてチーグラー型触媒は周知のものであり、その活性や立体規則性をさらに改良するために種々の方法が提案されていることも周知である。

これらの種々の改良方法の中でも特に活性に対して著しく改良効果を有する方法は、固体成分にマグネシウム化合物を導入することからなるものである(特公昭39-12105号、特公昭47-41676号、および特公昭47-46269号公報)。しかし、これらの方法により製造した触媒を用いてプロピレンなどのオレフィンの重合を行なう場合

には、活性は非常に高い値を示すけれども生成重合体の立体規則性が著しく低下して、オレフィン立体規則性重合触媒として実用価値が大きく失われることも知られている。

そこで、マグネシウム化合物を含むチーグラー型触媒を使用するオレフィン重合において、生成重合体の立体規則性を向上させる種々の方法が提案されている(特開昭47-9842号、同50-126590号、同51-57789号公報など)。

これらの方法は、共通して、チタン化合物およびマグネシウムハロゲン化合物を含む固体触媒成分中にさらにエステルやアミンなどの電子供与体を含ませることを特色とするものである。

一方では、固体触媒成分中に電子供与体の他に第三添加物としてケイ素化合物、アルコールなどを添加する方法(特開昭50-108385号、同52-100596号、(同52-104593号各公報など)も知られている。

このような方法により、活性および生成重合体の立体規則性はかなり改良されるが、未だ生成ポ

リマーの脱触工程及び非晶性ポリマーの抽出工程を省きうる程には到っていない。また、生成するポリマーの性状も充分でない。

発明の概要

要旨

本発明は上記の点に解決を与えることを目的とし、特定の成分の組合せからなる触媒によってこの目的を達成しようとするものである。

すなわち、本発明によるオレフィン重合用触媒は、下記の成分(A)～成分(C)の組合せよりなること、を特徴とするものである。

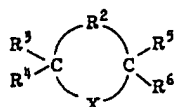
成分(A)

下記の成分(a)～成分(e)の接触生成物であって、チタンに対する成分(b)および含量がモル比で0.1未満である固体組成物。

成分(a)

ジハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体および下式で示される構造を有するポリマーケイ素化合物の接触生成物

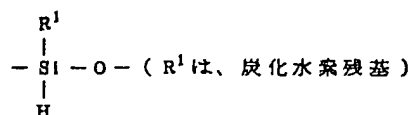
下式で表わされる基本骨格を有する複素環化合物。



(式中、 R^2 は炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素又は炭化水素基であって、 R^3 と R^4 のうちの少なくとも一方および R^5 と R^6 のうちの少なくとも一方は炭化水素基である。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、その少なくとも二者間で互いに連結して環を形成していても良い。 X は、 N 又は O である)

効果

本発明による固体触媒をテグラー触媒として使用してオレフィンの重合を行なうと、高活性でしかもポリマー性状のすぐれた重合体が得られる。たとえば、ポリマー性状のひとつの尺度であるポリマー嵩比重について考えると、0.40(g/cc)以上は可能であり、0.45(g/cc)以上にすることも可能である。また、本発明による固体触媒成分



成分(b)

酸ハロゲン化合物

成分(c)

下記の成分(c_1)および(c_2)の少なくとも一種。ただし、成分(c_1)の使用量は成分(a)を構成するマグネシウム化合物に対して原子比で0.1～10の範囲内であり、成分(c_2)の使用量は前記原子比で0.1～10の範囲内である。

成分(c_1): 液状のチタン化合物(ただしこれを単用するときは、ハロゲンを含有するものでなければならない。)

成分(c_2): ケイ素のハロゲン化合物

成分(B)

有機アルミニウム化合物

成分(C)

を使用することのもう一つの利点としては、重合速度パターンを制御できることがあげられる。一般的には、高活性触媒を使用して重合を行なうと、重合初期に活性が高く、その後活性が低下するという減衰タイプが多い。このような減衰タイプであると、重合条件によっては触媒性能を充分に出しきれない場合もあって好ましくない。本発明による固体触媒成分を使用すると、重合初期の活性を抑えることができ、いわゆる持続性タイプの重合を行なうことができる。

また、本発明による触媒の特徴として、成分(A)におけるチタンに対する成分(b)の量比がモル比で0.1未満と小さいことがあげられる。本発明らの知るところでは、オレフィン重合用触媒の内の固体成分中にはある程度(前記モル比で0.5～2程度)の電子供与体が残ることが必要であるとされている。本発明では、従来必要とされていた量よりもはるかに少量のところ触媒性能を出せることが見出されたのは、驚くべきことであった。さらに、電子供与体が多く残っている場合よりも本

発明のように少量ないし実質的に残っていない方が触媒性能が高いということは、もっと書くべきことであつた。

発明の具体的説明

成分(A)

これは、下記の成分(a)、成分(b)および成分(c)の接触生成物である。

成分(a)

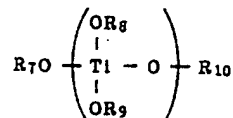
(1) 組成

成分(a)は、ジハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体、および特定のポリマーケイ素化合物の接触生成物である固体組成物である。

この固体組成物(a)は、ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体との錯体でもなく、別の固体である。現状ではその内容は十分に解析されていないが、組成分析の結果によれば、この固体組成物は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよびケイ素を含有するものである。

よび $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_4$ である。

チタンテトラアルコキシドの重合体としては、下式で表わされるものが適当である。



ここで、 $\text{R}_7 \sim \text{R}_{10}$ は同一または異なる炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10の脂肪族または芳香族炭化水素、特に炭素数2~6の脂肪族炭化水素である。 n は2以上の数、特に20までの数を示す。 n の値は、このポリチタン酸エステルがそれ自身、あるいは溶液として液状で他成分との接触工程に供しうるように選ぶことが望ましい。取扱上適当な n は、2~14、好ましくは2~10、程度である。このようなポリチタン酸エステルの具体例をあげれば、ノルマルブチルポリチタネート ($\text{n} = 2 \sim 10$)、ヘキシルポリチタネート ($\text{n} = 2 \sim 10$)、ノルマルオクチルポリチタネート ($\text{n} = 2 \sim 10$) 等がある。これらの中で、ノルマルブ

成分(a)は上記三成分の接触生成物であるが、これら三成分のみからなる必要はない。従って、成分(a)を形成するジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ の範囲内のアルコールおよび(または)有機酸エステルを含有することもでき、また好ましいことでもある。

(2) 製造

成分(a)は、ジハロゲン化マグネシウム、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体およびポリマーケイ素化合物の相互接触により製造される。

(i) ジハロゲン化マグネシウム

たとえば、 MgF_2 、 MgCl_2 、 MgBr_2 等がある。

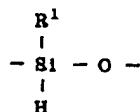
(ii) チタンテトラアルコキシドおよびその重合体

チタンテトラアルコキシドとしては、たとえば、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_5\text{H}_{11})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{iC}_6\text{H}_{13})_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_7\text{H}_{15})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_8\text{H}_{17})_4$ 、 $\text{Ti}(\text{O}-\text{nC}_9\text{H}_{19})_4$ 、 $\text{Ti}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9]_4$ 等がある。これらの中で好ましいのは、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ お

チルポリチタネートが好適である。

(i) ポリマーケイ素化合物

これは、下式で示されるものが適当である。



ここで、 R^1 は、炭素数1~10程度、特に1~6程度、の炭化水素残基である。

このような構造単位を有するポリマーケイ素化合物の具体例としては、メチルヒドロポリシロキサン、エチルヒドロポリシロキサン、フェニルヒドロポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロポリシロキサン等があげられる。

それらの重合度は特に限定されるものではないが、取り扱いを考えれば粘度が10センチストークスから100センチストークス程度となるものが好ましい。また、ヒドロポリシロキサンの末端構造は大きな影響をおよぼさないが、不活性基たとえばトリアルキルシリル基で封鎖されることが好ま

しい。

(イ) アルコールおよび(または)エステル

これらの成分のほかはアルコールおよび(または)有機酸エステルを少量使用することができることは前記したところである。

アルコールとしては、炭素数1~20程度の一価または二価アルコールが適当である。エステルとしては、このようなアルコールと炭素数2~20程度の一塩基性~三塩基性の脂肪族(シクロアルキルを含む)または芳香族(アルカールを含む)カルボン酸とのエステルが適当である。

(ロ) 各成分の接触

(量比)

各成分の使用量は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。

チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体の使用量は、ジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で0.1~10の範囲内がよく、好ましくは1~4の範囲内である。量比を適当に選ん

く、またボールミル、振動ミル、等による機械的な粉碎によって、接触させることもできる。各成分の接触の順序は、本発明の効果が認められるかぎり、任意のものでありうるが、ジハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体とを先ず接触させて前者を後者に溶解させ、次いでポリマーケイ素化合物を接触させるのが一般的である。各成分の接触は、分散媒の存在下に行なうこともできる。その場合の分散媒としては、炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ジアルキルシロキサン等があげられる。炭化水素の具体例としてはヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等があり、ハロゲン化炭化水素の具体例としては塩化n-ブチル、1,2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等があり、ジアルキルポリシロキサンの具体例としてはジメチルポリシロキサン、メチル-フェニルポリシロキサン等があげられる。

成分(b)

一般的に酸ハロゲン化合物として知られている

で、ジハロゲン化マグネシウムがチタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体に実質的に溶解していることが好ましい。

ハロゲン化チタンの使用量は、チタンテトラアルコキシドおよび(または)その重合体に対してモル比で0.1~50の範囲内がよく、好ましくは1~10の範囲内である。

アルコールおよび(または)有機酸エステルを使用するときは、その量はジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で 1×10^{-3} ~ 5×10^{-1} の範囲内がよく、好ましくは 5×10^{-2} ~ 3×10^{-1} の範囲内である。

(接触方法)

本発明の固体組成物(a)は、前述の三~四成分を接触させて得られるものである。各成分の接触は、一般に知られている任意の方法で行なうことができる。一般に、接触は-100℃~200℃の温度範囲内で行なえばよい。接触時間は、通常10分から20時間程度である。

各成分の接触は、攪拌下に行なうことが好まし

化合物であれば、いかなる化合物も使用可能である。

酸としては、エステル(成分(a)での任意成分)に関して前記したようなものが適当である。ハロゲンとしては、塩素が少なくとも経済的な観点から適当である。

適当な酸ハロゲン化合物の具体例としては、

CH_3COCl 、 CH_3COBr 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCl}$ 、

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ 、オルソ- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ 、メタ- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ 、パラ- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$ 、1,2,4- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCl})_3$ 、

シクロ- $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COCl})_2$ 等がある。

成分(c)

これは、下記の成分(c_1)~(c_2)の少なくとも一種である。

(c_1): 液状のチタン化合物

ここで「液状の」というのは、それ自体が液状であるもの(錯化させて液状となっているものを包含する)の外に、溶液として液状であるものを

包含する。

代表的な化合物としては、一般式 $Ti(OR)_nX_m$ (ここで、Rは炭化水素残基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、Xはハロゲンを示し、 n は $0 \leq n \leq 4$ の数を示す。) で表わされる化合物があげられる。

具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Br$ 、 $Ti(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(O-C_6H_5)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(OC_5H_{11})_4$ 、 $Ti(OC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti[O-C(CH_3)_3]_4$ 、 $Ti(O-nC_5H_{11})_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_7H_{15})_4$ 、 $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ 、 $Ti[OCH(CH_3)C_4H_9]_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti(O-nC_{10}H_{21})_4$ 、 $Ti[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_4$ 等がある。これらの中で好ましいのは、 $TiCl_4$ である。

また、これは、 TiX'_4 (ここで X' は、ハロゲン

を示す) に電子供与体を反応させた分子化合物であってもよい。そのような化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、

$TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、

$TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、

$TiCl_4 \cdot ClCO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_8O$ 等があげられる。

(c₂): ケイ素のハロゲン化合物

一般式 R'_nSiX_m (ここで、 R' は水素、炭化水素残基またはアルコキシ基を表わし、Xはハロゲン、 n は $1 \leq n \leq 4$ の数である。) で表わされる化合物が使用できる。

具体例としては、 $SiCl_4$ 、 $HSiCl_3$ 、 CH_3SiCl_3 、 $SiBr_4$ 、 $(C_2H_5)_2SiCl_2$ 、 $(CH_3)_3SiCl$ 、 $Si(OCH_3)Cl_3$ 、 $Si(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Si(OC_2H_5)_2Cl_2$ 等がある。これらの中で好ましいのは、 $SiCl_4$ である。

成分(A)の合成

本発明の成分(A)は、成分(a)~(c)の接触生成物からなる固体組成物である。

量比

各成分の使用量は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものであるが、一般的には次の範囲内が好ましい。

成分(b)の使用量は、成分(a)を構成するジハロゲン化マグネシウムに対してモル比で $1 \times 10^{-3} \sim 10$ の範囲内がよく、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1$ の範囲内である(詳細後記)。成分(c)の使用量は、成分(a)を構成するジハロゲン化マグネシウムに対して原子比で $0.1 \sim 10$ の範囲内がよい。

接触方法

本発明の触媒成分(A)は、前述の成分(a)に、成分(b)および成分(c)を一時にまたは段階的に接触させて得られるものである。接触は、一般に、 -100 ℃ ~ 200 ℃の温度範囲内で行なえばよい。

接触時間は、通常10分から20時間程度である。

固体成分(a)と成分(b)~(c)との接触は攪拌下に行なうことが好ましく、またボールミル、振動ミル、等による機械的な粉砕によって接触させることもできる。接触の順序は、本発明の効果が認められ

るかぎり、任意のものでありうる。

固体成分(a)と成分(b)~成分(c)との接触は、分散媒の存在下に行なうこともできる。そのときの分散媒としては、成分(a)を製造するとき使用すべきものとして例示したものの中から選ぶことができる。

成分(b)の含量

本発明によれば、成分(A)中の成分(b)の含量はチタン1モル当り0.1モル未満、特に0.005~0.07モル、である。

本発明固体触媒成分(成分(A))中の酸ハロゲン化合物(成分(b))の含量は、成分(c)処理の条件、即ち、成分(c)の使用量、処理温度、時間によって調整することができる。一般に、処理を強くすることによって成分(b)又はその誘導体の含量は小さくなる。

なお、成分(A)中の成分(b)は必ずしも酸ハロゲン化合物の形態ではない。触媒調製において、成分(b)が他の成分と反応又は付加することによって酸ハロゲン化合物以外の形態となっていることは

大いにありうることである。

成分 (B)

有機アルミニウム化合物の具体例としては、一般式 $R_{3-n}^{11}AlX_n$ または $R_{3-m}^{12}Al(OR^{13})_m$ (ここで、 R^{11} および R^{12} は同一または異ってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基または水素、 R^{13} は上記の炭化水素残基、 X はハロゲン、 n および m はそれぞれ $0 \leq n < 2$ 、 $0 \leq m \leq 1$ の数である。) で表わされるものがある。具体例には、(i) トリエチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、(ii) ジエチル-アルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムハライド、(iii) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、(iv) ジエチルアルミニウ

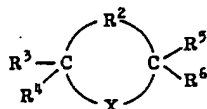
ムエトキシド、ジエチルアルミニウムブトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のアルキルアルミニウムアルコキシド、等があげられる。

これら(i)~(iv)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R_{3-a}^{14}Al(OR^{15})_a$ ($1 \leq a \leq 3$ 、 R^{14} および R^{15} は、同一または異なってもよい炭素数1~20程度の炭化水素残基である。) で表わされるアルキルアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチル-アルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムクロライドとの併用があげられる。

これらの有機金属化合物の使用量は特に制限はないが、本発明の固体融媒成分に対して重量比で0.5~1000の範囲内が好ましい。

成分 (C)

本発明で用いられる融媒成分 (C) は、下式で表わされる基本骨格を有する複素環化合物である。

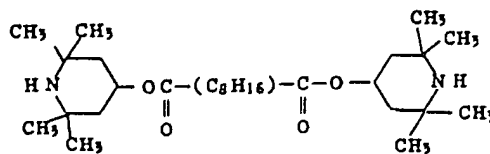
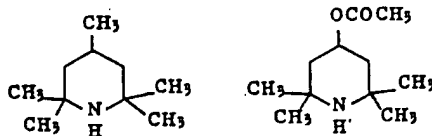
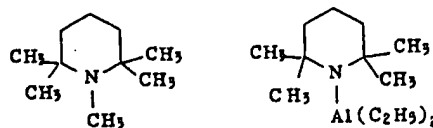
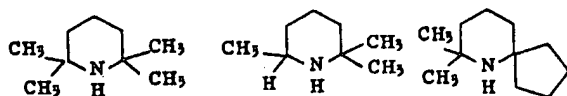


(式中、 R^2 は炭化水素基、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ水素又は炭化水素基であって、 R^3 と R^4 のうちの少なくとも一方及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一方は炭化水素基である。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、その少なくとも二者間で互いに連結して環を形成していても良い。 X は、 N 又は O である。)

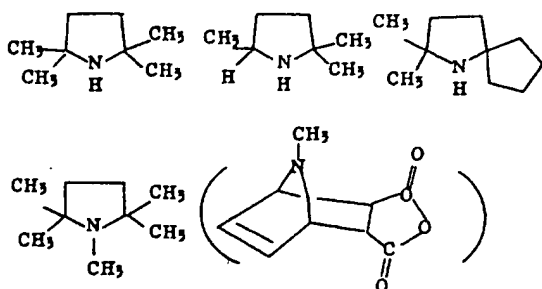
R^2 は、好ましくは炭素数2~4のアルキレン基である。このアルキレン基は、アルキル基、アルコキシル基、アシロキシル基(いずれも炭素数1~20程度)などの置換基がついていても良い。 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は好ましくはすべてが炭化水素基であり、また R^3 - R^4 間および(または) R^5 - R^6 間で互いに環を形成していてもよい。

成分 (C) として具体的には以下の化合物を例示することができる。

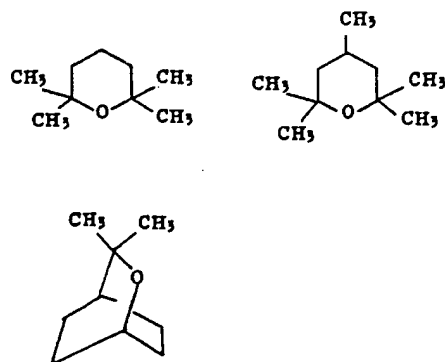
(1) 2, 6-置換ピペリジン類



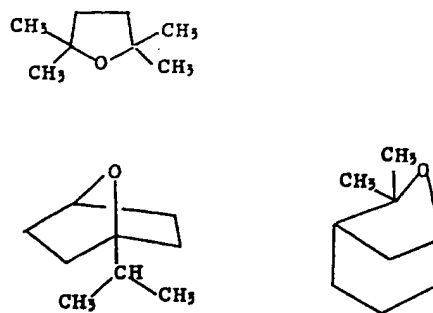
(2) 2, 5 - 置換ピロリジン類



(3) 2, 6 - 置換テトラヒドロピラン



(4) 2, 5 - 置換テトラヒドロフラン類



これらの中でも好ましいのは、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン類、およびシネオール類である。

成分(C)の使用量は、有機アルミニウム化合物(B)/モルに対して0.01~1.0モル、好ましくは0.05~0.5モル、である。

触媒の製造

本発明による触媒は、成分(A)~(C)、を一時にあるいは段階的に接触状態に到らせることによって形成される。

オレフィンの重合オレフィン

本発明の触媒系で重合するオレフィンは、一般式 $R-CH=CH_2$ (ここで、Rは水素原子または炭素数1~10の炭化水素残基であり、分枝基を有してもよい)。で表わされるものである。具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などのオレフィン類がある。好ましくは、エチレンおよびプロピレンである。これらの重合の場合に、エチレンに対して50重量パーセント、好ましくは20重量パーセント、までの上記オレフィンとの共重合を行なうことができ、プロピレンに対して30重量パーセントまでの上記オレフィン、特にエチレンとの共重合を行なうことができる。その他の共重合性モノマー(たとえば酢酸ビニル、ジオレフィン)との共重合を行なうこともできる。

重合

この発明の触媒系は、通常のスラリー重合に適用されるのはもちろんであるが、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合、溶液重合、または気相

重合法にも適用される。また、連続重合、回分式重合、または予備重合を行なう方式にも適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン等の飽和脂肪族または芳香炭化水素の単独あるいは混合物が用いられる。重合温度は室温から200℃程度、好ましくは50℃~150℃であり、そのときの分子量調節剤として補助的に水素を用いることができる。

実験例実施例-1成分(a)の合成

十分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタン75ミリリットルを導入し、次いで $MgCl_2$ を0.1モル、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ を0.2モル導入し、95℃にて2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロジェンポリシロキサンを15ミリリットル導入して、3時間反応させた。反応終了後、生成した

固体成分をn-ヘプタンで洗浄し、その一部分をとり出して組成分析したところ、 $Ti = 15.6$ 重量パーセント、 $Mg = 4.3$ 重量パーセントであった。

成分(A)の合成

充分に窒素置換したフラスコに脱水および脱酸素したn-ヘプタンを100ミリリットル導入し、上記で合成した成分(a)をMg原子換算で0.03モル導入した。 $SiCl_4$ 0.05モルを30℃で1時間で導入し、90℃で4時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、n-ヘプタン25ミリリットルにオルソ- $C_6H_5(COCl)_2$ 0.004モルを混合して、70℃で1時間で導入し、70℃で1時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、 $TiCl_4$ 25ミリリットルを導入して、100℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。Ti含量は2.3/重量パーセントであり、触媒内のチタンに対する成分(b)のモル比は0.07であった。

プロピレンの重合

成分(A)の合成

実施例-1と同様に成分(a)をMg原子換算で0.03モルフラスコへ導入した。 $SiCl_4$ 0.05モルを30℃で2時間で導入し、90℃で5時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、n-ヘプタン25ミリリットルにオルソ- $C_6H_5(COCl)_2$ 0.003モルを混合して、70℃で導入し、5分間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、 $TiCl_4$ 25ミリリットルを導入して、110℃で6時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄して、触媒成分とした。Ti含量は2.22重量パーセントであり、触媒内のチタンに対する成分(b)のモル比は0.01であった。

プロピレンの重合

実施例-1の重合条件において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(C)のかわりに、1, 8-シネオール(C)16ミリグラムを使用した以外は全く同様に重合を行なった。

181.3グラムのポリマーが得られた。

攪拌および温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブに、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ミリリットル、トリエチルアルミニウム(B)125ミリグラム、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(C)15.5ミリグラムおよび上記で合成した固体組成物(A)10ミリグラム導入した。次いで、 H_2 を60ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5 kg/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件で重合を行なった。重合終了後得られたポリマースラリーを戸過により分離し、ポリマーを乾燥した。

240.5グラムのポリマーが得られた。一方、戸過液から1.8グラムのポリマーが得られた。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品I. I (以下T-I. Iと略す)は、97.4重量パーセントであった。MFR=2.1 (g/10分)、ポリマー嵩比重=0.44 (g/cc)であった。

実施例-2

T-I. I = 97.1 重量パーセント、MFR=2.4 (g/cc)、ポリマー嵩比重=0.43 (g/cc)であった。

実施例-3

成分(A)の製造

実施例-2の成分(A)の製造において、オルソ- $C_6H_5(COCl)_2$ のかわりにシクロ $C_6H_{10}(COCl)_2$ を使用した以外は、全く同様に製造を行なった。Ti含量は2.4/重量パーセントであり、チタンに対する成分(b)の量比は0.06であった。

プロピレンの重合

実施例-1の重合条件において、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン(C)のかわりに2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン(C)を使用した以外は、全く同様に重合を行なった。

97.2グラムのポリマーが得られた。MFR=4.3 (g/10分)、T-I. I = 95.1 重量パーセント、ポリマー嵩比重=0.44 (g/cc)であった。

比較例-1

成分(A)の合成

実施例 - 1 と同様に成分(a)をMg原子換算で0.03モルプラスコへ導入した。SiCl₄ 0.05モルを30℃で15分間で導入し、50℃で1時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、n-ヘプタン25ミリリットルにオルソ-C₆H₄(COCl)₂ 0.004モルを混合して、70℃で導入し、90℃で2時間反応させた。反応終了後、精製したn-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 25ミリリットルを導入して70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄して、融媒成分とした。Ti含量は2.86重量パーセントであり、融媒内のチタンに対する成分のモル比は0.82であった。

プロピレンの重合

実施例 - 1 と全く同様の条件で重合を行なった。136.2グラムのポリマーが得られた。T-I=97.1重量パーセント、MFR=3.9(g/10分)、ポリマー密度=0.43(g/cc)であった。

実施例 - 4 ~ 6

成分(A)の合成およびプロピレンの重合

実施例 - 2 の成分(A)の合成において成分(b)としてオルソ-C₆H₄(COCl)₂ のかわりに表-1に示す化合物を使用した以外は全く同様に合成を行なった。また実施例 - 2 のプロピレンの重合において、成分(C)として表に示す化合物を使用した以外は、全く同様にプロピレンの重合を行なった。その結果を表-1に示す。

表 - 1

実施例	成分(B)の組成	成分(B)のチタンに対するモル比	成分(C)	ポリマー収率(g)	MFR(g/10分)	ポリマー密度(g/cc)	T-I(重量%)
-4	C ₆ H ₅ COCl	0.02	2,2,6,6-テトラメチルピペリジン	135.2	4.8	0.41	92.5
-5	メタ-C ₆ H ₄ (COCl) ₂	0.01	2,2,5,5-テトラメチルフラン	138.1	5.3	0.43	90.9
-6	H ₂ CCOCl H ₂ CCOCl	0.02	2,2,6,6-テトラメチルピラン	99.7	5.9	0.42	90.6